

**I. Neue Derivate
des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins.**

**II. Der Einfluss der Reduktionsmethoden auf
das Entstehen von Stereoisomeren. Die katalytische Reduktion des 2,3-Campherchinons II**

**Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION**

**zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel**

von

WERNER THOMMEN
aus Basel

**Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1948**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544301_0205

I. Neue Derivate
des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins.

II. Der Einfluss der Reduktionsmethoden auf
das Entstehen von Stereoisomeren. Die katalytische Reduktion des 2,3-Campherchinons II

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

WERNER THOMMEN

aus Basel

Basel

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.

1948

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *T. Reichstein*.

Basel, den 17. Juni 1947.

Prof. Dr. *L. Vonderschmitt*
Dekan.

Herrn *Werner Thommen* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 17. Juni 1947 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 17. Juni 1947 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

- I. Neue Derivate des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins.*
II. Der Einfluss der Reduktionsmethoden auf das Entstehen von Stereoisomeren. Die katalytische Reduktion des 2,3-Campher-chinons II

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Neue Derivate des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins.

Wie in den früheren Arbeiten von *H. Rupe* mit seinen Mitarbeitern¹⁾ gezeigt wurde, entsteht bei der katalytischen Hydrierung von „*Reissert'schem Körper*“²⁾ ein Benzoylderivat des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins. Durch Verseifung mit Salzsäure erhielten sie daraus eine sehr reaktionsfähige Base, das 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin³⁾. Von diesem wurden bereits von *H. Rupe* mit *H. von Bidder*⁴⁾ und mit *A. Gassmann*⁵⁾ verschiedene Derivate zur Charakterisierung dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit setzten wir uns zum Ziele, durch geeignete Reaktionen mit dieser Base des Tetrahydro-chinolins zu neuen ringförmigen Derivaten zu gelangen.

Es wurden zunächst die Umsetzungen mit Oxalestern studiert. Gibt man entweder Oxalsäure-dimethylester oder Oxalsäure-diäthylester zu der Base, so entsteht zunächst eine klare, zähflüssige Masse, die sich bald auf 70° erwärmt und schliesslich zu einem weissen Krystallbrei erstarrt. Es zeigt sich, dass man dabei ein ringförmiges Amid (Formel I) erhält, das den Smp. 214—215° besitzt. Daneben

¹⁾ *H. Rupe, R. Paltzer, K. Engel, Helv. 20, 209 (1937); H. Rupe, A. Gassmann, Helv. 22, 1241 (1939).*

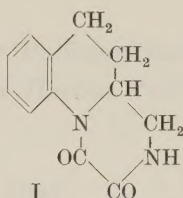
²⁾ *Reissert, B. 38, 1610 (1905).*

³⁾ *H. Rupe, R. Paltzer, K. Engel, l. c.; H. Rupe, A. Gassmann, l. c.*

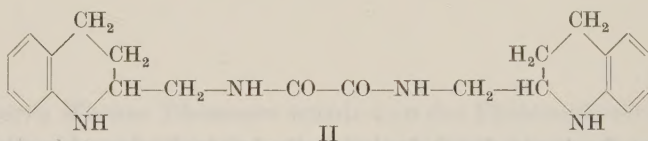
⁴⁾ *H. Rupe, H. von Bidder, Helv. 22, 1269 (1939).*

⁵⁾ *H. Rupe, A. Gassmann, l. c.*

konnte noch ein zweites Amid (Formel II) mit dem Smp. 211—212,5° isoliert werden.



Beide Körper lassen sich durch Verseifung mit konz. NaOH oder konz. HCl wieder in ihre beiden Komponenten Oxalsäure und 2-Amino-methyl-tetrahydro-chinolin zerlegen.



Wie zu erwarten war, reagieren beide Körper weder mit Keton-reagenzien, noch gelang es uns, auf irgendeine Art und Weise mit o-Phenylendiamin ein Chinoxalin-Derivat zu erhalten. Wir erhielten bei allen Versuchen stets wieder das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

Versetzt man das ringförmige Amid I mit reiner, konz. HCl, so löst es sich zunächst, aber bald scheidet sich ein weisser, krystalliner Niederschlag ab. Dieser Körper zersetzt sich bereits unterhalb 180°.

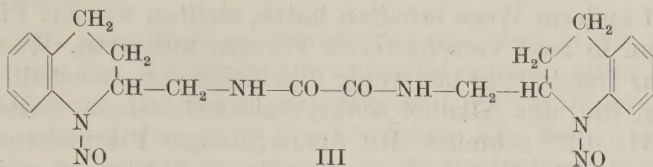
Um was es sich dabei handelt — es dürfte wohl ein Hydrochlorid sein — konnten wir nicht einwandfrei feststellen. Sämtliche Versuche, den Körper durch Umkrystallisation analysenrein zu erhalten, scheiterten, da bereits mit Alkohol, noch leichter mit Wasser eine Spaltung eintritt und sofort wieder das unveränderte Amid I entsteht.

Es war uns auch nicht möglich, aus dem Amid I ein Acetyl- oder Benzoyl-Derivat herzustellen. Der Körper liess sich auch nicht nitrosieren. Bei der Zugabe von Natriumnitrit-Lösung zu einer salzsauren Lösung des Amids wird Kaliumjodidstärkekleisterpapier sofort verfärbt. Mehrere Druckhydrierungen in alkoholischer Lösung mit *Raney*-Nickel als Katalysator bei 120 Atmosphären und 70° lieferten immer wieder den unveränderten Körper I.

Das Amid II löst sich leicht in verdünnter HCl. Beim Stehen, noch rascher beim schwachen Erwärmen, fällt aber ebenfalls ein unlöslicher, weisser, krystalliner Körper aus.

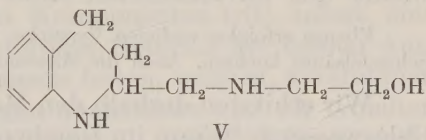
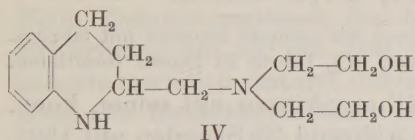
Da wir aber kein Lösungsmittel fanden, in dem er sich löst, konnten wir ihn nicht umkrystallisieren und analysieren. Wir nehmen aber an, dass es sich um ein Hydrochlorid handelt.

Durch Nitrosierung in essigsaurer Lösung gelang es uns, ein Di-nitrosamin von der wahrscheinlichen Formel III zu erhalten. Es zersetzt sich bei 193,5—194,5°.



Beweise dafür, dass die angegebenen Strukturformeln richtig sind, dürften folgende Tatsachen sein. Erstens wurden sowohl mit Oxalsäure-dimethylester als auch mit Oxalsäure-diäthylester die gleichen Reaktionsprodukte erhalten. Zweitens konnten wir das Amid I nicht nitrosieren, während das Amid II das oben erwähnte Di-nitrosamin ergab. Dieses Verhalten spricht ebenfalls für die angegebenen Strukturen. Als dritten Beweis könnte man noch die Spaltbarkeit der beiden Amide in Oxalsäure und 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin anführen.

Wir versuchten nun, durch die Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf die Base zu einem weiteren Ringschluss zu gelangen. *H. Rupe* und *H. von Bidder*¹⁾ erhielten bei der Einwirkung von Äthylenoxyd auf die Base neben Di-äthoxy-2-aminomethyl-tetrahydro-chinolin (Formel IV) in kleiner Menge stets das entsprechende Mono-äthoxy-derivat (Formel V). Dieser Körper schien uns für einen Ringschluss geeignet zu sein.



Wir führten die Kondensationen mit Äthylenchlorhydrin auf verschiedene Weise durch, bis wir zu der im experimentellen Teile erwähnten Vorschrift gelangten. Nach wenig erfolgreichen Versuchen mit Benzol oder Pyridin führten wir die Reaktion ohne Lösungsmittel durch; dabei wandten wir immer die doppelte Menge Base an. Dadurch wurden die Ausbeuten stark verbessert. Die nicht an der Reaktion beteiligte Base konnten wir fast quantitativ zurückgewinnen.

Die beiden Komponenten reagieren beim Zusammengiessen erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad, wobei die Temperatur auf 110° steigt und ein weisser Krystallbrei entsteht. Nach dem Umkrystalli-

¹⁾ *H. Rupe, H. von Bidder, l. c.*

sieren aus Essigester zeigte das Mono-äthoxy-Derivat den von *H. von Bidder* angegebenen Schmelzpunkt.

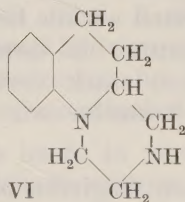
Zur Charakterisierung dieser Verbindung (Formel V), die *H. von Bidder* auf andern Wege erhalten hatte, stellten wir das Pikrat dar. Dieses kann in zwei verschiedenen Formen auftreten. Wendet man nämlich zur Darstellung nur wenig Pikrinsäure an, so erhält man eine rote Form, die, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne Nadeln bildet und bei 131—132° schmilzt. Mit überschüssiger Pikrinsäure dagegen entsteht eine gelbe Form, die aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert den Schmelzpunkt 144—145° zeigt. Krystallisiert man die gelbe Form aus Alkohol um, so verwandelt sie sich teilweise in das rote Pikrat, das nach dem gelben auskrystallisiert. Krystallisiert man dagegen die rote Form aus Eisessig um, so verwandelt sie sich vollständig in das gelbe Pikrat. Da die Analysenresultate für den Gehalt an Stickstoff untereinander und mit den errechneten Werten übereinstimmen, muss es sich bei beiden Körpern um Mono-pikrate des Mono-äthoxy-derivates handeln. Es liegen also nur zwei verschiedene Formen vor.

Wir versuchten, durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das Mono-äthoxy-Derivat (V) ein Acetylderivat herzustellen. Es entstanden aber nur ölige Produkte, die sich bei der Destillation im Vakuum zersetzten.

Wir stellten nun Versuche an, um von diesem Mono-äthoxy-Derivat (V) zu einer ringförmigen Verbindung (Formel (VI)) zu gelangen. Zunächst kochten wir zu diesem Zwecke mit konz. Salzsäure unter Rückfluss mehrere Stunden. Wir erhielten aber stets wieder den unveränderten Mono-äthoxy-körper zurück.

Ebenso erfolglos verliefen Versuche, bei denen wir mehrere Stunden mit 80-proz. Schwefelsäure kochten. Auch die Anwendung von PCl_3 führte zu keinen Resultaten.

Wir erhitzen deshalb den Mono-äthoxy-körper mit reiner, konz. Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr während 20 Stunden auf 150°. Es entstand dabei, in etwa 50-proz. Ausbeute, ein gelbes Öl, das, auf Grund der Analysenresultate wie auch der der Derivate zu schliessen, die gesuchte ringförmige Verbindung ist (Formel VI).

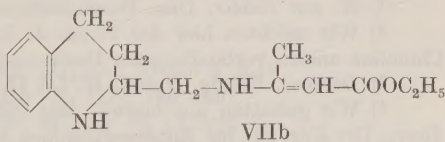
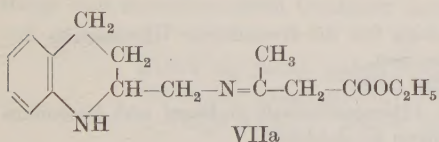


Sie zeigt bei der Destillation im Vakuum einen Siedepunkt, der höher als der des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins, aber tiefer als der des Mono-äthoxy-körpers liegt. Nach mehrmaligem fraktioniertem

Destillieren im Hochvakuum, was durch die Zähflüssigkeit und das starke Schäumen der Substanz sehr erschwert wurde, konnten wir sie analysenrein erhalten; unter 0,001 mm Druck destillierte sie zwischen 91—92°.

Um diese neue Base zu charakterisieren, stellten wir eine Reihe von Derivaten dar. Mit Essigsäure-anhydrid entsteht unter Erwärmen ein Acetylderivat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Smp. 97—98° zeigt. Ein Benzoylderivat erhielten wir, indem wir das Öl mit der äquivalenten Menge Benzoesäure-anhydrid auf dem Wasserbad erwärmten. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 121—122°. Durch Einwirkung von alkoholischer Pikrinsäure gelang es, ein gelbes Pikrat herzustellen, das, nachdem wir es mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert hatten, bei 194—195° unter Zersetzung schmolz. Beim Versetzen mit 60-proz. Perchlorsäure krystallisierte ein Perchlorat aus, das wir aus Wasser umkrystallisierten und das den Smp. 63—65° besitzt. Giesst man Phenylsenföl zum Körper VI, so entsteht ein weisser Krystallbrei; das dabei gebildete Derivat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Isopropylalkohol und Dioxan zwischen 172° und 173°. Ein Anthrachinonsulfosäurederivat schmolz nach mehrfacher Umkrystallisation bei 222—223°. Der Körper VI lässt sich auch an einem Stickstoffatom nitrosieren, durch Nitrosierung in Eisessig erhielten wir ein Nitrosamin, welches rein bei 95—96° schmilzt.

Zum Abschluss dieser Arbeit untersuchten wir noch die Einwirkung von Acetessigester auf 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin. Beim Zusammengiessen der beiden Komponenten tritt sofort eine Erwärmung auf 55° ein. Das leichtflüssige Gemisch der beiden Ausgangsmaterialien erstarrt dabei zu einem festen, weissen, krystallinen Brei. Die Reaktion verläuft sozusagen quantitativ und wir erhielten ein sehr schön krystallisierendes Produkt, dessen Schmelzpunkt zwischen 95° und 96° liegt. Die Analyse stimmt auf die Formel VIIa oder VIIb. Es war uns bis jetzt nicht möglich, festzustellen, welche der beiden Formeln das Reaktionsgemisch besitzt. Acetessigester reagiert mit den meisten Aminen in der Enolform, so dass man die Formel VIIb annehmen könnte. Andererseits konnten wir durch katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel als Katalysator bei gewöhnlichem Druck keine Wasserstoffanlagerung herbeiführen, was eher für Formel VIIa als für eine C—C-Doppelbindung sprechen würde.



Wir versuchten noch, diesen Körper zu verseifen, um die entsprechende freie Säure zu erhalten. Es ergab sich aber, dass die Bindung zwischen Base und Acetessigester nicht sehr stabil ist. Beim Kochen mit methanolischem Kaliumhydroxyd erhielten wir die Base zurück. Daneben fiel in der methanolischen Lösung noch Kaliumcarbonat aus, was darauf schliessen lässt, dass anderseits der Acetessigester verseift und decarboxyliert wurde. Mit verdünnter Salzsäure tritt schon in der Kälte der Geruch des Acetessigesters auf. Wir konnten nach dem Kochen am Rückflusskühler wieder das 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin nachweisen. Es gelang uns bis jetzt nicht, die freie Säure zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Darstellung von „Reissert'schem Körper“.

Zur Darstellung des „Reissert'schen Körpers“ bedienten wir uns der Vorschrift, die *H. von Bidder*¹⁾ ausgearbeitet hatte. Wir können seine Angaben bestätigen; unsere Ausbeuten lagen ebenfalls durchschnittlich bei 90–95% der Theorie, wenn wir Chinolin reinst der Firma *Kahlbaum* verwendeten.

Wegen des Krieges war es uns aber nicht möglich, genügende Mengen an reinem Chinolin zu erhalten. Wir verwendeten deshalb versuchsweise technisches Chinolin, das uns die Firma *Geigy* in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt hatte²⁾. Es zeigte sich aber, wie schon *H. von Bidder* festgestellt hatte, dass dieses technische Produkt nur schlechte Ausbeuten und schmierige Produkte gab. Erst durch Reinigung des Chinolins zuerst über das Zinkchlorid-Doppelsalz³⁾ und darauffolgende Vakuumdestillation erhielten wir die gleichen Ausbeuten an „Reissert'schem Körper“ wie mit dem reinen Präparat der Firma *Kahlbaum*.

Hydrierung des „Reissert'schen Körpers“.

Wir führten die Hydrierungen nach der in der Diss. von *H. von Bidder* angegebenen Vorschrift durch. Einen grösseren Ansatz konnten wir der *Ciba Aktiengesellschaft* in Basel zur Hydrierung geben⁴⁾.

Verseifung des hydrierten „Reissert'schen Körpers“.

Für die Verseifung benützten wir ebenfalls die von *H. von Bidder* in seiner Diss. angegebene Vorschrift, mit Ausbeuten von 90–95% der Theorie an 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin.

Kondensation von 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin mit Oxalsäure-dimethylester (I und II).

Zu 8 g Base gaben wir 12 g Oxalsäure-dimethylester (also auf 1 Mol Base 2 Mol Ester). Die Verhältnisse wurden so gewählt, weil die Ausbeuten auf diese Weise am grössten sind, was durch eine Reihe von Versuchen festgestellt wurde.

¹⁾ *H. von Bidder*. Diss. Basel 1939.

²⁾ Wir möchten hier der Firma *J. R. Geigy* für die freundliche Überlassung des Chinolins unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

³⁾ *Darzens, Delaby, Hyron*, Bl. [4] 47, 232 (1930).

⁴⁾ Wir gestatten uns hiermit, der *Ciba Aktiengesellschaft* in Basel und besonders Herrn Dr. *Kägi* für ihr Entgegenkommen bestens zu danken.

Das Reaktionsgemisch erwärmte sich beim Zusammengiessen auf 70° und wurde krystallinisch. Wir erhitzen noch während 7 Stunden auf dem Wasserbade ohne Rückflusskühler, damit sich der gebildete Methylalkohol verflüchtigen konnte. Dabei wurde das Gemisch zunächst wieder flüssig, nach drei Stunden begann es sich dann zu einem weissen Krystallbrei zu verfestigen. Diesen kochten wir mit 90 cm³ Wasser auf und filtrierten heiss vom Ungelösten ab. Aus dem Wasser erhielten wir nach dem Erkalten 2,5 g vom Körper I in weissen, glänzenden Nadeln vom Smp. 214–215°. Mit der wässrigen Mutterlauge kochten wir den ungelösten Rückstand noch zweimal aus und gewannen weitere 3 g des Körpers I. Die Mutterlaugen ergaben beim Eindampfen nur noch 1,5 g Oxalsäure. Körper I löst sich leicht in Alkohol und verdünnter Salzsäure, schwer in kaltem, leicht dagegen in heissem Wasser.

Den wasserunlöslichen Rückstand lösten wir in heissem Dioxan, versetzten in der Siedehitze mit Alkohol bis eine Trübung auftrat und liessen im Eiskasten auskrystallisieren. Wir konnten so 3 g vom Körper II isolieren, der den Smp. 211–212,5° besitzt. Es sind weisse, mikrokristalline Nadelchen, die in Wasser und Alkohol auch in der Siedehitze unlöslich sind, sich dagegen in heissem Dioxan und heissem Pyridin leicht lösen. In verdünnter Salzsäure tritt zunächst Lösung ein. Beim Stehen, rascher beim gelinden Erwärmen, scheidet sich ein weisser, krystalliner Körper aus. Es könnte sich dabei um ein Hydrochlorid handeln. Es gelang uns aber nicht, dieses rein zu erhalten, da wir kein Lösungsmittel fanden, in dem es löslich ist, so dass wir es nicht umkrystallisieren konnten.

Körper I.

25,753 mg Subst. gaben 0,0630 g CO₂ und 0,0124 g H₂O

2,812 mg Subst. gaben 0,315 cm³ N₂ (17°, 736 mm)

C₁₂H₁₂O₂N₂ Ber. C 66,65 H 5,59 N 12,97%

Gef. „ 66,67 „ 5,39 „ 12,77%

Körper II.

23,500 mg Subst. gaben 0,0602 g CO₂ und 0,0124 g H₂O

3,273 mg Subst. gaben 0,432 cm³ N₂ (20°, 731 mm)

C₂₂H₂₆O₂N₄ Ber. C 69,81 H 6,93 N 14,81%

Gef. „ 69,91 „ 6,86 „ 14,79%

Kondensation von 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin mit Oxalsäure-diäthylester (I und II).

Zu 8 g Base gaben wir 14,5 g Oxalsäure-diäthylester (auf 1 Mol Base 2 Mol Ester).

Beim Zusammengiessen erwärmte sich das Gemisch auf 72°. Wir erhitzen noch 7 Stunden auf dem Wasserbad ohne Rückflusskühler, so dass der bei Reaktion entstehende Äthylalkohol verdampfen konnte. Nach etwa 5 Stunden begann das Reaktionsgemisch zu einer halbfesten, krystallinen, weissen Masse zu erstarren. Wir kochten hierauf mit 90 cm³ Wasser auf und filtrierten heiss von einem ungelösten, braunen Öl ab. Beim Erkalten der wässrigen Lösung schieden sich 2 g vom Körper I ab, Smp. 214–215°. Wir kochten mit der Mutterlauge das ungelöste Öl noch zweimal aus und erhielten so weitere 3 g vom Körper I.

Das ungelöste Öl versetzten wir mit 10 cm³ Äthanol, wodurch sich ein weisser, krystalliner Körper abschied. Es handelte sich dabei um Körper II. Wir krystallisierten ihn aus Dioxan unter Zusatz von Alkohol um. Die Ausbeute betrug 2 g. Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten wir nach dem Abdampfen des Alkohols noch eine geringe Menge von unverbrauchtem Oxalester zurückgewinnen.

Körper I.

25,979 mg Subst. gaben 0,0636 g CO₂ und 0,0136 g H₂O

3,206 mg Subst. gaben 0,360 cm³ N₂ (17°, 736 mm)

C₁₂H₁₂O₂N₂ Ber. C 66,65 H 5,59 N 12,97%

Gef. „ 66,81 „ 5,86 „ 12,80%

Körper II.

4,213 mg Subst. gaben 10,730 mg CO₂ und 2,590 mg H₂O3,440 mg Subst. gaben 0,450 cm³ N₂ (19°, 729 mm)C₂₂H₂₆O₂N₄ Ber. C 69,81 H 6,93 N 14,81%

Gef. „ 69,51 „ 6,88 „ 14,67%

Alkalische Verseifung von Körper I.

1 g Körper I kochten wir mit 20 cm³ konz. Natronlauge während 3 Stunden am Rückflusskühler. Dabei schied sich ein gelbes Öl ab. Wir schüttelten mehrmals mit Äther aus. Die Ätherauszüge dampften wir nach dem Trocknen mit Pottasche auf dem Wasserbad ein; es blieb ein gelbes Öl zurück. Wir identifizierten es als 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin durch das Pikrat, das mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Die wässrige Lösung säuerten wir nach dem Verdünnen auf das doppelte Volumen mit Wasser durch Zusatz von konz. Salzsäure an und extrahierten im Extraktionsapparat während 12 Stunden mit Äther. Aus dem Ätherauszug konnten wir nur Oxalsäure isolieren.

Körper I lässt sich also mit Alkalien in Oxalsäure und 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin spalten.

Saure Spaltung von Körper I.

Zu 1 g Körper I gaben wir 20 cm³ reine, konz. Salzsäure, wobei zunächst Lösung eintrat. Mit der Zeit schied sich ein weisser, krystalliner Körper ab. Wir kochten noch während 8 Stunden am Rückflusskühler, wodurch der Niederschlag aufgelöst wurde.

Durch Extraktion der sauren Lösung mit Äther gelang es uns, daraus Oxalsäure zu isolieren.

Die saure, wässrige Lösung versetzten wir mit konz. Natronlauge im Überschuss, wobei sich ein gelbes Öl abschied. Wir ätherten aus und erhielten aus dem Äther 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin, identifiziert durch das Pikrat.

Es ist also auch durch Spaltung mit Mineralsäuren möglich, das ringförmige Amid I in seine Komponenten Oxalsäure und 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin zu zerlegen.

Alkalische Spaltung von Körper II.

1 g Körper II kochten wir während 7 Stunden mit 20 cm³ konz. Natronlauge am Rückflusskühler. Es schied sich ein gelbes Öl ab, nach dem Erkalten schüttelten wir mit Äther aus. Aus dem Äther erhielten wir das 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin, das wir durch sein Pikrat charakterisierten. Ein Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die alkalische, wässrige Lösung versetzten wir mit konz. Salzsäure im Überschuss und extrahierten im Extraktionsapparat mit Äther. Aus dem Äther konnten wir Oxalsäure isolieren, die wir durch das Phenylhydrazinsalz charakterisierten.

Saure Spaltung von Körper II.

1 g Körper II kochten wir während 6 Stunden am Rückflusskühler mit reiner, konz. Salzsäure. Es entstand zunächst ein weisser, krystalliner Niederschlag, der sich aber mit der Zeit auflöste. Nach dem Erkalten versetzten wir mit konz. Natronlauge im Überschuss und ätherten mehrmals aus. Aus dem Äther erhielten wir nach dem Eindampfen ein gelbes Öl, das sich als 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin erwies.

Durch Ansäuern und Extraktion mit Äther der alkalischen, wässrigen Lösung konnten wir Oxalsäure isolieren.

Nitrosamin von Körper II (III).

Wir suspendierten eine Probe von Körper II in 10 cm³ Eisessig. Durch Zugabe von wenig konz. Salzsäure trat vollständige Lösung ein. Unter Eiskühlung gaben wir tropfenweise überschüssige doppeltnormale Natriumnitrit-Lösung hinzu. (Prüfung mit Kaliumjodidstärkekleisterpapier.) Dabei fiel ein gelblich-weisser Niederschlag aus. Wir liessen bei Zimmertemperatur stehen, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte, und filtrierten vom Niederschlag ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Pyridin erhielten wir das Nitrosoderivat (Formel III), das sich bei 193,5—194,5° zersetzt. Es ist in Wasser, Alkohol und Eisessig auch in der Hitze unlöslich, bildet kleine, leicht gelblich gefärbte Nadelchen und kann aus Dioxan oder Pyridin umkrystallisiert werden.

1,621 mg Subst. gaben 0,277 cm³ N₂ (21°, 743 mm)

C₂₂H₂₄O₄N₆ Ber. N 19,26 Gef. N 19,40%

Das Nitrosamin gibt mit Phenol und konz. Schwefelsäure eine starke *Liebermann*'-sche Reaktion, die von Rot über Grün in Blaugrün übergeht.

Kondensation von 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin mit Äthylenchlorhydrin (V).

Wir versetzten 24 g Base (3/20 Mol) mit 6 g Äthylenchlorhydrin (3/40 Mol). Durch Erwärmen auf dem Wasserbad brachten wir die Reaktion in Gang; die Temperatur stieg dabei auf 110°. Wir erhitzen noch während 2 Stunden am Rückflusskühler, dabei erstarrte das Reaktionsgemisch zu einer weissen, krystallinen Masse. Nach dem Erkalten lösten wir in möglichst wenig Wasser und versetzten vorsichtig unter Wasserkühlung mit konz. Natronlauge im Überschuss¹⁾. Das ausgeschiedene Öl trennten wir ab und ätherten die alkalische Lösung dreimal aus. Die Ätherauszüge vereinigten wir mit dem abgetrennten Öl und trockneten mit geglühter Pottasche. Dabei schied sich nach einiger Zeit ein weisser, pulvriger Niederschlag ab, der sich als das Mono-äthoxy-Derivat (Formel V) erwies. Wir konnten feststellen, dass sich dieses Mono-äthoxy-Derivat nur sehr schwer in trockenem Äther löst, geringe Mengen von Wasser aber verursachen eine starke Erhöhung der Löslichkeit. Auf dieser Tatsache beruht die Möglichkeit, die unveränderte Base vom Mono-äthoxy-Derivat abzutrennen²⁾. Wir saugten den ausgefallenen Niederschlag von der ätherischen Lösung ab, wuschen zuerst mit wenig absolutem Äther zur Entfernung der anhaftenden Base und schliesslich noch mit Wasser, um eventuell noch vorhandenes Kaliumcarbonat herauszulösen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 12 g. Die Ätherlösung trockneten wir nochmals mit festem Ätzkali und verdampften dann den Äther auf dem Wasserbad. Den Rückstand unterwarfen wir der Destillation im Vakuum. Unter 11 mm Druck erhielten wir zwischen 166 und 168° 10 g unveränderte Base zurück. Zwischen 230 und 235° erhielten wir noch 2,5 g Mono-äthoxy-Derivat, das beim Anreiben mit wenig Methanol krystallin erstarrte.

Die erhaltenen 14,5 g Mono-äthoxy-Derivat krystallisierten wir mehrmals aus Essigester um; es zeigte den Smp. 104—105°.

4,549 mg Subst. gaben 11,682 mg CO₂ und 3,571 mg H₂O

2,852 mg Subst. gaben 0,335 cm³ N₂ (21°, 743 mm)

C₁₂H₁₈ON₂ Ber. C 69,86 H 8,80 N 13,58%

Gef. „ 70,08 „ 8,78 „ 13,33%

¹⁾ Wenn man mit Sodalösung (gesättigt) alkalisch macht, wird nicht die ganze Menge der gebildeten Hydrochloride umgesetzt, die Ausfällung bleibt unvollständig.

²⁾ Versuche, über das Hydrochlorid oder das Oxalat durch fraktionierte Krystallisation zu trennen, zeigten keine befriedigenden Resultate.

Pikrat des Mono-äthoxy-aminomethyl-tetrahydro-chinolins.

Eine konzentrierte Lösung des Mono-äthoxykörpers liefert mit wenig alkoholischer Pikrinsäurelösung ein rotes Pikrat, das wir mehrmals aus Alkohol umkrystallisierten. Es bildet rote Nadeln vom Smp. 131—132°. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig verwandelt es sich in die weiter unten beschriebene gelbe Form.

2,413 mg Subst. gaben 0,345 cm³ N₂ (22°, 743 mm)

C₁₈H₂₁O₈N₅ Ber. N 16,09 Gef. N 16,17%

Indem wir eine konzentrierte, alkoholische Lösung des Monoäthoxy-derivates mit viel überschüssiger Pikrinsäure versetzten, gewannen wir ein gelbes Pikrat, das, nachdem wir es mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert hatten, den Smp. 144—145° zeigte. Es bildet gelbe Prismen und wandelt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise in die rote Form um, die nach der gelben Form auskrystallisiert.

2,039 mg Subst. gaben 0,291 cm³ N₂ (24°, 745 mm)

C₁₈H₂₁O₈N₅ Ber. N 16,09 Gef. N 16,08%

Einwirkung von konz. HCl auf das Mono-äthoxyderivat im Rohr (VI).

10 g des Mono-äthoxy-Körpers erhitzen wir im Rohr mit 40 cm³ konz. Salzsäure während 20 Stunden auf 150°. Wir dampften den filtrierten Rohrinhalt auf dem Wasserbad ein. Den entstandenen weissen Krystallbrei nahmen wir mit wenig Wasser auf und versetzten unter Kühlung vorsichtig mit konz. Natronlauge im Überschuss; dabei schied sich ein braungefärbtes Öl ab. Die alkalische Lösung ätherten wir mehrmals aus und trockneten die Ätherauszüge mit festem Ätzkali. Das Öl, das wir nach dem Eindampfen der ätherischen Lösung erhielten, destillierten wir im Vakuum. Unter 13 mm Druck erhielten wir bis 176° 1 g Vorlauf, von 176—178° 6 g des Körpers VI, und zurück blieb im Kolben eine geringe Menge eines braunen Harzes. Wir destillierten die Hauptfraktion noch zweimal im Hochvakuum und erhielten ein hellgelb gefärbtes Öl vom Sdp. 91—92° unter 0,005 mm Druck.

2,902 mg Subst. gaben 8,149 mg CO₂ und 2,278 mg H₂O

C₁₂H₁₆N₂ Ber. C 76,55 H 8,57%
Gef. „ 76,62 „ 8,78%

Pikrat des Körpers VI.

Zu einer Probe der Substanz VI gaben wir überschüssige alkoholische Pikrinsäurelösung. Es fällt dabei ein orangeroter Niederschlag aus, den wir mehrmals aus viel Alkohol umkrystallisierten. Das Pikrat ist in Alkohol und Wasser in der Kälte kaum löslich, selbst in siedendem Alkohol löst es sich nur sehr schwer; Smp. 193—194° (Zersetzung).

Acetylderivat des Körpers VI.

1 g des Körpers VI vermischen wir mit 2 g Essigsäure-anhydrid, wobei Erwärmung eintrat. Wir liessen 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen, verdünnten hierauf mit Wasser auf das doppelte Volumen und versetzten mit Natronlauge im Überschuss. Dabei schied sich ein weisser, krystalliner Niederschlag ab, von dem wir absaugten. Wir krystallisierten mehrmals aus verdünntem Alkohol um, aber unterhalb 60°, da sich sonst das Acetylderivat immer ölig abschied. Nach 6-stündigem Trocknen im Hochvakuum besass es den Smp. 97—98°.

4,271 mg Subst. gaben 11,468 mg CO₂ und 2,964 mg H₂O

C₁₄H₁₈ON₂ Ber. C 73,01 H 7,88%
Gef. „ 73,27 „ 7,76%

Benzoylderivat des Körpers VI.

0,5 g der Base versetzten wir mit 1,5 g Benzoessäure-anhydrid, wobei Erwärmung eintrat. Wir erhitzen noch 3 Stunden auf dem Wasserbad; dabei verflüssigte sich das Substanzgemisch. Beim Abkühlen erstarrte es zu einem halbfesten Krystallbrei. Wir nahmen mit Wasser auf und versetzten mit Natronlauge im Überschuss. Es schied sich ein gelbes Öl ab, das wir in Äther aufnahmen. Nach Verdampfen des Äthers erstarrte der Rückstand beim Anreiben krystallinisch. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz das Benzoylderivat bei 121–122°.

4,269 mg Subst. gaben 12,226 mg CO₂ und 2,632 mg H₂O

C ₁₉ H ₂₀ ON ₂	Ber. C 78,05	H 6,84%
	Gef. „ 78,10	„ 6,89%

Perchlorat des Körpers VI.

Wir übergossen eine Probe der Substanz VI mit 60-proz. Perchlorsäure. Den dabei entstandenen Krystallbrei strichen wir auf Ton und krystallisierten dann mehrmals aus Wasser um. Die erhaltenen büschelförmigen Prismen schmolzen bei 63–65°. Das Perchlorat ist in Alkohol leicht löslich.

3,287 mg Subst. gaben 0,277 cm³ N₂ (21°, 743 mm)

C ₁₂ H ₁₇ O ₄ N ₂ Cl	Ber. N 9,70	Gef. N 9,56%
--	-------------	--------------

Thiocarbanilid-Derivat des Körpers VI.

Zu einer Lösung von 0,5 g Körper VI in 10 cm³ Alkohol gaben wir die berechnete Menge, das heisst 0,4 g Phenylsenföl. Die Reaktion trat unter Erwärmung ein, wobei sich ein weisser Niederschlag abschied. Wir saugten davon ab und krystallisierten aus einer Mischung von Dioxan und Isopropylalkohol um. Weisse Nadelchen vom Smp. 172–173°, unlöslich in Wasser, in Alkohol auch in der Siedehitze nur sehr schwer löslich, löslich in Dioxan.

4,197 mg Subst. gaben 10,878 mg CO₂ und 2,483 mg H₂O

C ₁₉ H ₂₁ N ₃ S	Ber. C 70,55	H 6,55%
	Gef. „ 70,69	„ 6,62%

Anthrachinonsulfosäure-derivat des Körpers VI.

Wir lösten 0,5 g der Base VI in 3 cm³ verdünnter Salzsäure und gaben eine Lösung von anthrachinonsulfosaurem Natrium (0,3 g in 7 cm³ Wasser) hinzu. Wir saugten von dem entstandenen orangefarbenen Niederschlag ab und wuschen ihn sorgfältig mit Wasser. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir hellgelbe Prismen vom Smp. 222–223°. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich.

3,885 mg Subst. gaben 9,344 mg CO₂ und 1,875 mg H₂O

C ₂₆ H ₂₄ O ₅ N ₂ S	Ber. C 65,53	H 5,08%
	Gef. „ 65,60	„ 5,40%

Nitrosamin des Körpers VI.

Wir lösten 0,5 g Körper VI in 5 cm³ Eisessig, verdünnten mit 3 cm³ Wasser und gaben 2 Tropfen konz. Salzsäure hinzu. Unter Eiskühlung versetzten wir dann tropfenweise mit 2-n. Natriumnitritlösung, bis durch Kaliumjodidstärkelesterpapier ein Überschuss angezeigt wurde. Es fiel ein hellgelber Niederschlag aus. Wir liessen noch bei Zimmertemperatur stehen, bis die Gasentwicklung beendet war und verdünnten dann

mit Wasser auf das doppelte Volumen. Wir krystallisierten den abgeschiedenen Körper aus verdünntem Alkohol um und erhielten schwach gelb gefärbte, feine, verfilzte Nadelchen vom Smp. 95–96°. Das Nitrosamin ist in Wasser, auch in der Hitze, nur sehr wenig löslich, dagegen löst es sich in Alkohol in der Siedehitze leicht.

1,590 mg Subst. gaben 0,267 cm³ N₂ (21°, 745 mm)

C₁₂H₁₅ON₃. Ber. N 19,35 Gef. N 19,11%

Das Nitrosamin gibt mit Phenol deutlich die *Liebermann'sche* Reaktion.

Kondensation von 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin mit Acetessigester (VII).

5 g der Base versetzten wir mit der berechneten Menge (4 g) Acetessigester. Es trat Erwärmung auf 55° ein; das Reaktionsprodukt erstarrte zu einem festen, weissen krystallinen Körper. Wir liessen noch 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und krystallisierten dann mehrere Male aus Methanol um. Weisse Prismen, Smp. 95–96°, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol sehr leicht löslich.

4,307 mg Subst. gaben 11,093 mg CO₂ und 3,138 mg H₂O

C₁₆H₂₂O₂N₂ Ber. C 70,04 H 8,08%
Gef. „ 70,25 „ 8,15%

Alle Schmelzpunkte wurden im *Berl*-Block bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Substanzen wurden vor den Analysen während 6 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Die Analysen wurden teilweise auf der Halbmikro-Verbrennungsapparatur in unserm Laboratorium, teilweise im mikroanalytischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Der Einfluss der Reduktionsmethoden auf das Entstehen von Stereoisomeren.

Die katalytische Reduktion des 2,3-Campherchinons II

H. Rupe und *F. Müller*¹⁾ erhielten bei der katalytischen Hydrierung des Campherchinons mit „*Rupe-Katalysator*“ ein 2,3-Camphan-glykol, das sich in seinen optischen und chemischen Eigenschaften vom 2,3-Camphan-glykol, das *Manasse*²⁾ durch Reduktion von Campherchinon mit Zink und Essigsäure und dann mit Natrium und Alkohol erhalten hatte, wesentlich unterschied. Das von *H. Rupe* und *F. Müller* dargestellte Glykol zeigte eine Linksdrehung, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14,6^{\circ}$, die ungefähr ebenso gross war wie die Rechtsdrehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14,2^{\circ}$ des von *Manasse* isolierten Glykols. Da die Rotationsdispersionskurve dieses neuen Glykols nicht normal verlief, nahmen die genannten Autoren an, dass es sich dabei um ein sterisch nicht einheitliches Produkt handle. Sie stellten mit Hilfe der Acetonverbindung und des cyclischen Schwefligsäure-esters fest, dass bei der katalytischen Hydrierung zur Hauptsache sicher eine cis-Form entsteht.

Wir setzten uns nun zum Ziele, das Hydrierungsprodukt auf seine sterische Einheitlichkeit näher zu untersuchen und den Grund für die anomale Rotationsdispersion zu finden. Zunächst reduzierten wir das Campherchinon in alkoholischer Lösung bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur katalytisch unter Zusatz von *Raney-Nickel*. Die Hydrierung verlief ähnlich wie bei der Anwendung von „*Rupe-Katalysator*“, jedoch etwas langsamer³⁾. Die Hälfte der berechneten Wasserstoffmenge wurde bei einem Ansatz von 30 g Chinon in relativ kurzer Zeit, in etwa einer Stunde, aufgenommen. Nach 24 Stunden war die Hydrierung beendet. Um sicher zu sein, dass die Hydrierung mit *Raney-Nickel* zu keinen andern Hydrierungsprodukten führt, reduzierten wir zum Vergleich auch mehrmals mit „*Rupe-Katalysator*“⁴⁾. Die erzielten Resultate waren übereinstimmend. Wir erhielten z. B. den gleichen Mono-p-nitro-benzoyl-ester und daraus das gleiche, sterisch reine Glykol wie bei den Versuchen mit *Raney-Nickel*.

¹⁾ *H. Rupe, F. Müller, Helv. 24, 265 E (1941).*

²⁾ *Manasse, B. 30, 659 (1897); B. 35, 3811 (1902).* ³⁾ Siehe Fig. 1.

⁴⁾ Wir möchten hiermit der *CIBA-Aktiengesellschaft*, Basel, und besonders Herrn Dr. *Kaegi* für die freundliche Überlassung von „*Rupe-Katalysator*“ bestens danken.

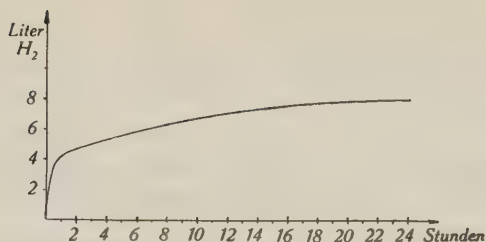


Fig. 1.

Wir versuchten zuerst, durch Umkrystallisation aus Benzin das Glykol sterisch rein zu erhalten. Trotzdem das umkrystallisierte Produkt analysenrein war, wies die Rotationsdispersionskurve noch Anomalie auf¹⁾. Die Werte für die spezifischen Drehungen lagen ungefähr auf einer Geraden. Nach siebenmaligem Umkrystallisieren erhielten wir ein Glykol, bei dem sich die Drehwerte trotz weiterer Umkrystallisation nicht mehr stark änderten, aber noch um etwa 1° tiefer lagen als die von *H. Rupe* und *F. Müller* beobachteten. Die Rotationsdispersionskurve wies immer noch Anomalie auf¹⁾. Durch weitere, zahlreiche Umkrystallisationen gelangten wir schliesslich zu einem Glykol, dessen Werte für die Rotationsdispersion ungefähr mit den früher für das Glykol II angegebenen übereinstimmen. Da weiteres Umkrystallisieren nicht zu einem sterisch einheitlichen Produkt führte, und da die Verluste an in den Mutterlaugen zurückbleibendem Glykol zu gross waren, sahen wir davon ab, die Reinigung auf diese Weise weiterzutreiben.

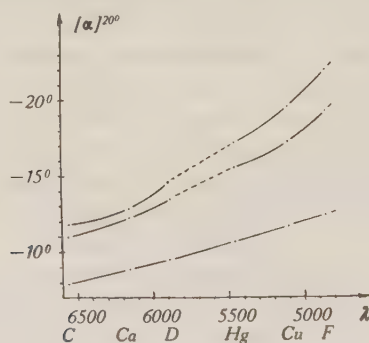


Fig. 2.

Durch Oxydation mit konz. Salpetersäure erhielten wir aus dem Hydrierungsprodukt *d*-Camphersäure vom Smp. $185-186^{\circ}$ und vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +47,5^{\circ}$.

¹⁾ Siehe Fig. 2.

Es schien uns möglich, das Glykol durch die Überführung in ein Derivat sterisch einheitlich zu erhalten. Zunächst versuchten wir es durch Veresterung. Die Benzoylierung war wenig geeignet, da bereits *H. Rupe* und *F. Müller* bei der Darstellung des Benzoylderivates die Beobachtung machten, dass die erhaltenen Benzoessäure-ester wahrscheinlich keine chemisch einheitliche Verbindung darstellten, weil die Analysenresultate nie übereinstimmten¹⁾. Aus diesem Grunde verwendeten wir zur Veresterung p-Nitro-benzoylchlorid. Versuche, in Pyridin oder nach *Schotten-Baumann* zu verestern, zeigten keine befriedigenden Resultate. Wir erhitzen deshalb das Glykol II direkt mit p-Nitro-benzoylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluss auf dem Wasserbad. Dabei trat die Reaktion unter HCl-Abspaltung ein. Ein Di-ester mit p-Nitro-benzoylchlorid bildet sich nur sehr schwer, auch wenn man einen grossen Überschuss an Säurechlorid verwendet. Die Ausbeuten betrugen höchstens etwa 5 % der Theorie; der Smp. des Di-esters liegt bei 191–192°. Für die spezifische Drehung fanden wir $[\alpha]_D^{20} = -21,1^{\circ}$ ²⁾. Da es sich bei dem Glykol um eine cis-Verbindung handelt, könnte man annehmen, dass die schwere Einführbarkeit von zwei p-Nitro-benzoessäureresten auf sterischer Hinderung beruht. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Benzin erhielten wir schliesslich ein Mono-p-nitro-benzoylderivat, das bei 129–130° schmilzt und eine konstante Drehung $[\alpha]_D^{20} = -29,7^{\circ}$ aufwies. Wir wollen diesen Körper in der Folge als p-Nitro-benzylester A bezeichnen³⁾. Durch Verseifung mit methanolischem KOH stellten wir wieder das Glykol her. Wir erhielten aber ein Produkt, das eine wesentlich stärkere

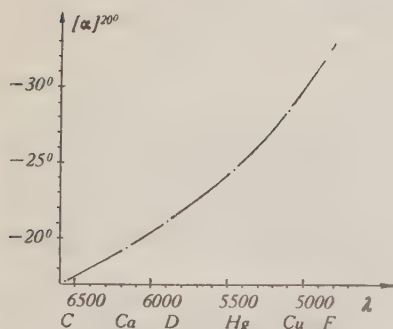


Fig. 3.

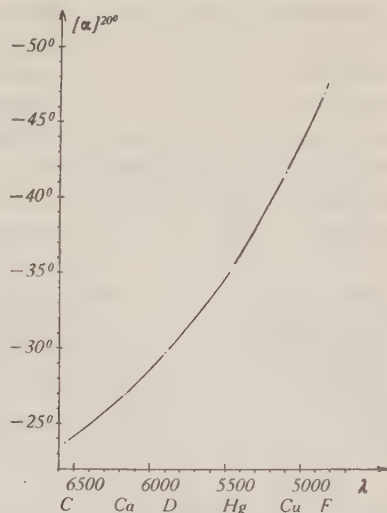


Fig. 4.

¹⁾ *H. Rupe* und *F. Müller*, loc. cit.²⁾ Siehe Fig. 3.³⁾ Siehe Fig. 4.

Linksdrehung aufwies als das früher beschriebene Glykol II. Die Drehung blieb trotz weiteren Umkrystallisierens konstant und die Kurve der Rotationsdispersion wies keine Anomalie mehr auf. $[\alpha]_D^{20}$ beträgt $-17,7^\circ$ gegenüber $-14,6^\circ$ beim Glykol II von *H. Rupe* und *F. Müller*. Der Schmelzpunkt lag, im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen, bei $254-256^\circ$.

Wir nehmen an, dass es uns durch diese Veresterung mit p-Nitrobenzoylchlorid gelungen ist, eine sterisch einheitliche cis-Form des 2,3-Camphan-glykols zu isolieren¹⁾. Um diese Annahme besser zu begründen, versuchten wir nun, auf anderem Wege zu diesem optisch reinen Glykol, das wir in der Folge mit Glykol A bezeichnen, zu gelangen.

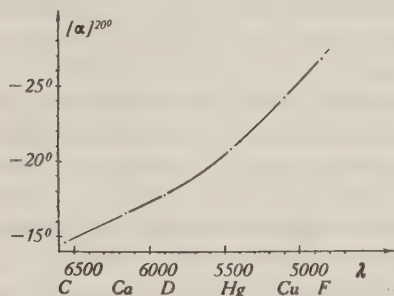


Fig. 5.

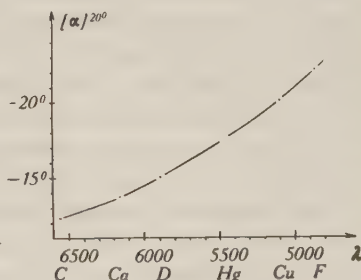


Fig. 6.

Zu diesem Zwecke stellten wir aus dem Hydrierungsprodukt, nachdem wir es einmal aus Benzin umkrystallisiert hatten, die Acetonverbindung dar. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation im Vakuum erhielten wir ein Iso-propylidenderivat, das bei 13 mm zwischen 113° und 114° destillierte. Die Vorläufe waren gering, dagegen musste Sorge getragen werden, dass von den im Kolben zurückbleibenden, festen Rückständen — siehe weiter unten — nichts mitgerissen wurde, weil diese im Vakuum bereits bei 120° zu sublimieren beginnen. Die konstante Linksdrehung des Iso-propylidenderivates liegt etwa 5° höher als *H. Rupe* und *F. Müller* in ihrer Arbeit angeben. Die Rotationsdispersionskurve weist keinerlei Anomalie auf²⁾. Der Unterschied in den Drehwerten gegenüber der früher beschriebenen Acetonverbindung beruht wohl darauf, dass damals die Verbindung nur bis zur Analysenreinheit und nicht bis zur konstanten Drehung gereinigt wurde. Möglicherweise waren auch Spuren von den rechtsdrehenden Rückständen, die noch beigemischt waren, an diesen niedrigeren Werten schuld.

Dieses Iso-propylidenderivat spalteten wir nun wieder, um daraus das Glykol zurückzugewinnen. Dabei machten wir die Beobachtung, dass bei der Anwendung von verdünnten Mineralsäuren

¹⁾ Siehe Fig. 5.

²⁾ Siehe Fig. 6.

die Acetonverbindung in der Kälte nur sehr unvollkommen gespalten wird. Kocht man dagegen am Rückfluss, so wird das frei werdende Glykol von den Mineralsäuren angegriffen und es entstehen ölige Reaktionsprodukte. Diese Unbeständigkeit des 2,3-Dioxy-camphans gegen verdünnte Mineralsäuren hatte schon *Manasse*¹⁾ bei seinen Versuchen festgestellt. Er erhielt bei der Behandlung von 2,3-Camphan-glykol mit verdünnten Mineralsäuren ölige, uneinheitliche Reaktionsprodukte, die sich im Vakuum wohl destillieren, nicht aber trennen liessen. Nach einer Reihe von Versuchen gelang es uns, durch Kochen mit 50-proz. Essigsäure am Rückfluss die Acetonverbindung ohne unerwünschte Nebenreaktionen zu spalten. Die Ausbeuten an Glykol waren beinahe quantitativ. Das erhaltene Glykol — wir nennen es Glykol B — zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren eine konstante Drehung $[\alpha]_D^{20} = -17,7^\circ$. Sie stimmt also genau mit der Drehung des aus dem p-Nitro-benzoylestern erhaltenen Glykols A überein. Die Rotationsdispersionskurve verläuft analog²⁾.

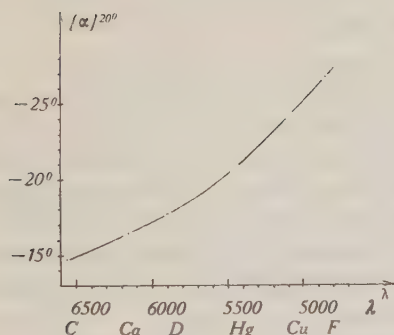


Fig. 7.

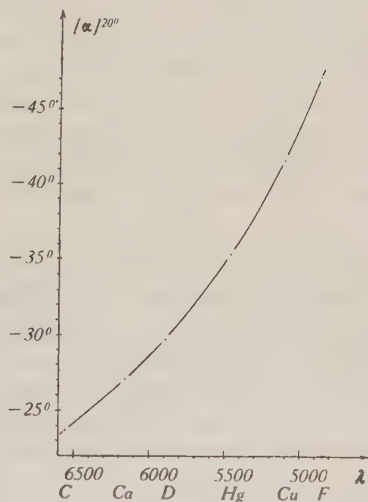


Fig. 8.

Das auf diesem Wege erhaltene Glykol B veresterten wir nun wieder mit p-Nitro-benzoylchlorid und gewannen so einen p-Nitro-benzoylester — wir nennen ihn p-Nitro-benzoylester B —, der sich in keiner Weise (Schmelzpunkt, Analysenresultate, Farbe, Krystallform und Rotationsdispersion) vom p-Nitro-benzoylester A unterscheidet³⁾.

Diese Untersuchungsergebnisse führen zum Schluss, dass die beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Glykole A und B iden-

¹⁾ *Manasse*, B. 35, 3811 (1902).²⁾ Siehe Fig. 7.³⁾ Siehe Fig. 8.

tisch sind und eine reine, sterisch einheitliche cis-Form des 2,3-Camphan-glykols darstellen. Man kann kaum annehmen, dass bei den beiden sehr verschiedenen Reinigungsmethoden am Schlusse ein Isomeren-Gemisch von der gleichen Zusammensetzung erhalten worden ist. Zudem weist ja auch die Rotationsdispersionskurve keine Anomalie mehr auf.

Wir interessierten uns nun dafür, den Körper zu isolieren, der die anomale Rotationsdispersion des Glykols II von *H. Rupe* und *F. Müller* hervorruft. Aus den Versuchsergebnissen war zunächst ersichtlich, dass sich der Körper in den Mutterlaugen angereichert haben musste. Aus der Tatsache, dass die spezifische Drehung immer grössere negative Werte annimmt, je reiner das Glykol ist, schlossen wir, dass es sich dabei um einen eine positive spezifische Drehung besitzenden Körper handeln musste. Andererseits stand fest, dass er in relativ kleiner Menge vorhanden war, da sonst die Drehung des reinen Glykols in weit stärkerem Maße beeinflusst würde.

Alle Versuche, aus den Mutterlaugen des Glykols oder des p-Nitro-benzoylestern ein reines Produkt von anderer spezifischer Drehung zu isolieren, gaben unbefriedigende Resultate. Wir erhielten wohl Substanzen, die eine geringere Linksdrehung aufwiesen; die gefundenen Werte blieben aber beim Umkrystallisieren nicht konstant und die Rotationsdispersionskurven waren nicht normal, was darauf schliessen liess, dass die Stoffe sterisch nicht einheitlich waren.

Bei der Darstellung der Acetonverbindung des Hydrierungsproduktes beobachteten wir, dass bei der Vakuumdestillation stets ein geringer, weisser, krystalliner Rückstand zurückblieb. Wir vermuteten, dass es sich dabei um den Körper handle, der die Anomalie der Rotationsdispersion des bei der katalytischen Hydrierung erhaltenen Glykols II erzeugt. Dieser Schluss schien uns gerechtfertigt, da ja die Acetonverbindung bei der Spaltung mit verdünnter Essigsäure stets das reine Glykol B gibt. Tatsächlich zeigte dieser Rückstand nach einmaliger Umkrystallisation aus Benzin und nachheriger Sublimation im Vakuum positive Werte für die Drehung des polarisierten Lichtes, während das Glykol II vor der Acetonierung negative Werte für die spezifische Drehung aufwies. Vorerst stellten wir fest, dass es sich bei diesem Rückstand nicht um ein positiv drehendes Halbhydrierungsprodukt handelt, denn wir konnten weder mit *Girard*-Reagens T noch mit Phenylhydrazin oder Semicarbazidhydrochlorid ketonartige Anteile isolieren. Damit stand für uns fest, dass es sich um ein isomeres Glykol handeln musste. Wir versuchten vergebens, aus diesem Glykol durch wiederholte Behandlung mit Aceton, unter Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure, eine Acetonverbindung herzustellen. Es musste also eine trans-Verbindung vorliegen. Die Rotationsdispersionskurve verläuft vollkommen nor-

mal, $[\alpha]_D^{20^\circ}$ beträgt $+17,7^\circ$ ¹). Zufälligerweise stimmt dieser Wert für $[\alpha]_D^{20^\circ}$, abgesehen vom entgegengesetzten Vorzeichen, genau mit dem Wert für $[\alpha]_D^{20^\circ}$ des bei der katalytischen Reduktion erhaltenen Glykols A bzw. B überein. Wie ein Vergleich der Rotationsdispersionskurven (Figg. 7 und 9) zeigt, sind aber die Werte für die spez. Drehungen bei den andern Wellenlängen voneinander verschieden, da die Kurven nicht gleich steil verlaufen. Die Übereinstimmung bei $[\alpha]_D^{20^\circ}$ rührt davon her, dass dort der Schnittpunkt der beiden Kurven liegt. Die Verschiedenheit der beiden Kurven ist durchaus verständlich, wenn man bedenkt, dass die beiden Glykole keine Antipoden sind.

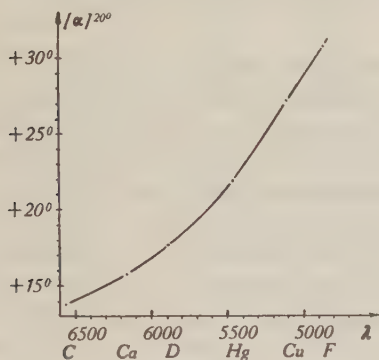


Fig. 9

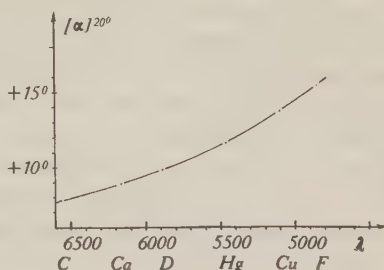


Fig. 10.

Da *H. Rupe* und *F. Müller* durch Reduktion von α -Oxy-campher ($[\alpha]_D^{20^\circ} = +9,81^\circ$) und von α -Oxy-campher ($[\alpha]_D^{20^\circ} = +115,58^\circ$)²) einen gleich stark rechtsdrehenden Körper erhielten, nehmen wir an, dass es sich in unserem Falle ebenfalls um diese trans-Form handelt. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von *H. Rupe* und *F. Müller*³) angegebenen überein. Wir machten die Beobachtung, dass die Menge an gebildeter trans-Verbindung abnimmt, je rascher die Hydrierung verläuft.

H. Rupe und *F. Müller* glaubten nun, dass es sich bei dieser trans-Form um den gleichen Körper handle, wie ihn *Manasse* durch chemische Reduktion hergestellt hat. Den Unterschied in der spezifischen Drehung ($[\alpha]_D^{20^\circ} +14,24^\circ$ und $[\alpha]_D^{20^\circ} +17,76^\circ$) erklärten sie dadurch, dass sie das von ihnen erhaltene Glykol als optisch reiner betrachteten³).

Mehrere von uns ausgeführte Versuche zeigten aber, dass diese Annahme nicht richtig ist. Wir haben zu Vergleichszwecken das

¹) Siehe Fig. 9.

²) Die Darstellung dieser beiden Halbhhydrierungsprodukte sowie ihre Trennung über die Semicarbazone findet man ausführlich in der ersten Abhandlung von *H. Rupe* und *F. Müller*, *Helv.* **24**, 278 E, 280 E (1941) beschrieben.

³) *H. Rupe, F. Müller*, loc. cit.

Glykol von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{20} + 14,2^0$ nach den Angaben von *Manasse* hergestellt. Durch Reinigung dieses Glykols wollten wir zu den gleichen Drehwerten gelangen, wie sie die trans-Verbindung aufweist, welche wir bei der katalytischen Hydrierung isoliert haben. Es liegt auf der Hand, anzunehmen, dass die Drehung durch eine im Glykol von *Manasse* befindliche cis-Form beeinträchtigt wird. Aus diesem Grunde kochten wir das Glykol wie üblich mit Aceton, unter Zusatz von wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure, um eventuell vorhandene cis-Form als Iso-propylidenderivat zu entfernen. Die nicht umgesetzte trans-Verbindung zeigte nun aber nicht, wie wir erwarteten, eine höhere Drehung, sondern ergab niedrigere Drehwerte. Die spez. Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} + 9,8^0$ ¹⁾.

Aus diesen Resultaten ziehen wir den Schluss, dass das von *Manasse* erhaltene Glykol sterisch ebenfalls nicht einheitlich ist. Das Isomerengemisch besteht zur Hauptsache aus trans-Form, daneben sind aber noch geringe Mengen von cis-Form vorhanden. Ausserdem sind, wie aus der Verschiedenheit der Rotationsdispersionskurven eindeutig hervorgeht, diese beiden isomeren Glykole mit den bei der katalytischen Hydrierung erhaltenen nicht identisch. Da nur sehr wenig Acetonverbindung entsteht und es sehr schwierig ist, diese optisch rein zu erhalten, haben wir sie noch nicht weiter untersucht²⁾. Es dürfte sich aber bei dieser cis-Form um das von *H. Rupe* und *F. Müller*³⁾ durch katalytische Hydrierung von α -Oxycampher $[\alpha]_D^{20} + 17,3^0$ und von β -Oxycampher $[\alpha]_D^{20} + 9,05^0$ dargestellte Glykol III mit der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{20} + 26,7^0$ handeln. Auf alle Fälle muss diese cis-Form stärker positiv drehen als die trans-Verbindung, weil das Reduktionsprodukt nach der Behandlung mit Aceton schwächer positiv dreht. Diese Abnahme kann auch nicht durch Umlagerungen beim Kochen mit Aceton durch die zugesetzte Schwefelsäure verursacht sein, da ja sonst die gleiche Veränderung mit der bei der katalytischen Hydrierung isolierten trans-Form hätte eintreten müssen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sowohl bei der katalytischen Reduktion wie auch bei der Reduktion auf chemischem Wege von Campherchinon Isomerengemische entstehen. Bei der katalytischen Reduktion entsteht hauptsächlich eine energiereichere cis-Form, wie das bereits in analogen Fällen bei katalytischen Hydrierungen festgestellt wurde⁴⁾. Daneben konnten wir aber immer, wenn auch in geringer Ausbeute, eine trans-Form isolieren. Diese dürfte

¹⁾ Siehe Fig. 10, S. 939.

²⁾ Es wäre zur Reindarstellung dieses Isomeren eine sehr grosse Menge Campherchinon notwendig gewesen, über die wir zur Zeit nicht verfügten.

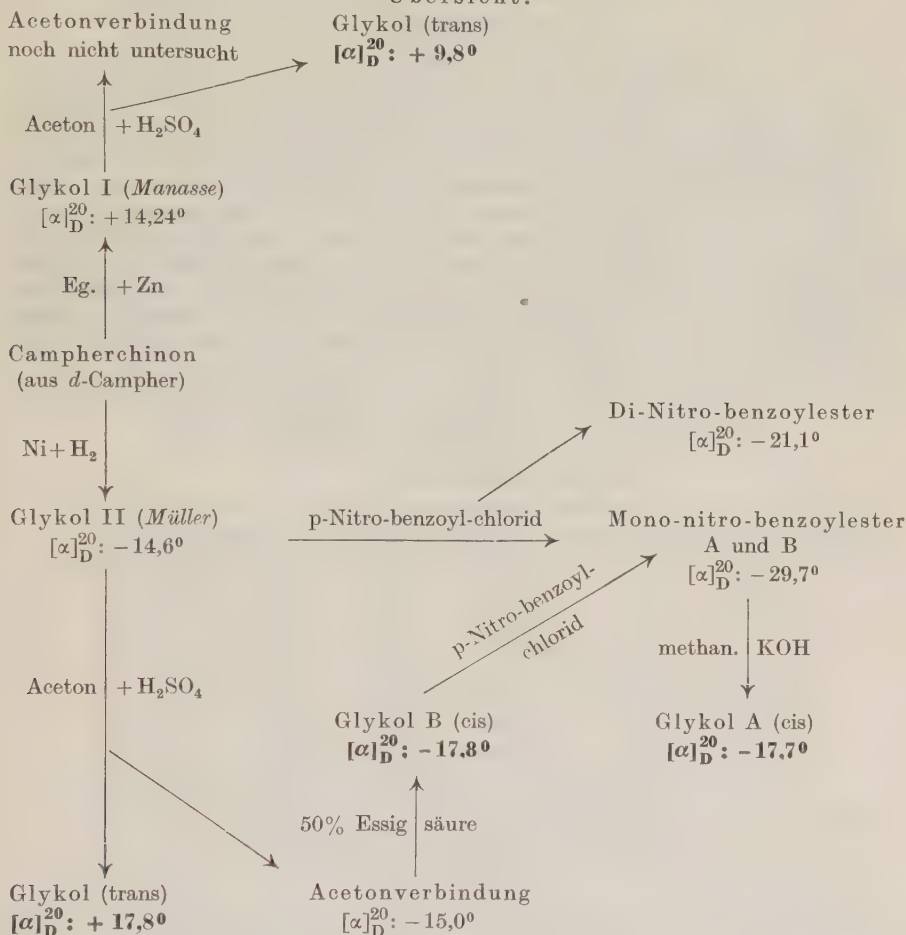
³⁾ *H. Rupe, F. Müller*, loc. cit.

⁴⁾ *Fuson, Scott, Horning und McKeever*, Am. Soc. **62**, 2091 (1940).

die Anomalie der Rotationsdispersionskurve des Hydrierungsproduktes hervorrufen.

Es ist uns durch diese Arbeit gelungen, drei der vier möglichen 2,3-Camphan-glykole sterisch rein zu isolieren und ihre Rotationsdispersionskurven zu bestimmen. Wir konnten dadurch feststellen, dass je nach der Reduktionsmethode voneinander verschiedene Isomere entstehen.

Übersicht.



Zur Kontrolle der für die Rotationsdispersionen gefundenen Werte haben wir die Werte für die spezifischen Drehungen der Na_D-Linie an Hand der folgenden Formel¹⁾ berechnet:

$$[\alpha]_D = -\frac{K_0}{\lambda_D^2 - \lambda_0^2}$$

¹⁾ Für die Berechnung von K₀ und λ₀² siehe *H. Rupe* und *A. Akermann* A. **420**, 1 (1919) und *H. Rupe* und *F. Häfliger*, *Helv.* **23**, 67 (1940).

Verbindung	$[\alpha]_D$ ber.	$[\alpha]_D$ gef.
Acetonverbindung	-15,1°	-15,0°
Mono-p-nitrobenzoyl ester	-29,9°	-29,7°
trans-Glykol (kat. Hydrierung). . . .	+17,9°	+17,7°
Reines cis-Glykol (kat. Hydrierung) .	-17,9°	-17,7°
Reines trans-Glykol (nach <i>Manasse</i> red.)	+10,0°	+ 9,8°

Experimenteller Teil.

Katalytische Reduktion von Campherchinon

30 g Campherchinon¹⁾ hydrierten wir bei gewöhnlichem Druck und bei Zimmertemperatur in 400 cm³ Alkohol unter Zusatz von 5 g frisch dargestelltem *Raney*-Nickel. Die Hydrierung verlief zunächst sehr rasch; im Verlaufe einer Stunde wurden 2 Wasserstoffatome aufgenommen. Die Aufnahme der weiteren 2 Wasserstoffatome verlief viel langsamer. Sie war nach 24 Stunden beendet. Die berechnete Wasserstoffmenge (2 H₂) beträgt 8,1 Liter²⁾. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und mehrmaligem Auswaschen mit heissem Alkohol hinterliess das Filtrat nach Verjagen des Alkohols unter schwach vermindertem Druck auf dem Wasserbad einen weissen Krystallbrei. Die Ausbeute an Rohprodukt war quantitativ. Zur Reinigung krystallisierten wir das Glykol mehrmals aus Benzin (Sdp. 50–90°) um und erhielten weisse, büschelförmige Nadelchen vom Smp. 250–253° (im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen). Es lässt sich im Vakuum bei 13 mm und 160° sublimieren.

4,117 mg Subst. gaben 10,615 mg CO₂ und 3,912 mg H₂O

C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,53 H 10,66%
Gef. „ 70,36 „ 10,63%

Polarisationen³⁾.

1. Polarisation des analysenreinen Produktes nach dreimaligem Umkrystallisieren.

1,0000 g in 10 cm³ alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_C^{20^\circ}$	$\alpha_{Ca}^{20^\circ}$	$\alpha_D^{20^\circ}$	$\alpha_{Hg}^{20^\circ}$	$\alpha_{Cu}^{20^\circ}$	$\alpha_F^{20^\circ}$
-0,79°	-0,88°	-0,94°	-1,06°	-1,16°	-1,22°
$[\alpha]_C^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Ca}^{20^\circ}$	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Hg}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Cu}^{20^\circ}$	$[\alpha]_F^{20^\circ}$
-7,9°	-8,8°	-9,4°	-10,6°	-11,6°	-12,2°

2. Polarisation des Hydrierungsproduktes nach siebenmaligem Umkrystallisieren.

1,0000 g in 10 cm³ alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_C^{20^\circ}$	$\alpha_{Ca}^{20^\circ}$	$\alpha_D^{20^\circ}$	$\alpha_{Hg}^{20^\circ}$	$\alpha_{Cu}^{20^\circ}$	$\alpha_F^{20^\circ}$
-1,10°	-1,22°	-1,34°	-1,55°	-1,72°	-1,92°
$[\alpha]_C^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Ca}^{20^\circ}$	$[\alpha]_D^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Hg}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{Cu}^{20^\circ}$	$[\alpha]_F^{20^\circ}$
-11,0°	-12,2°	-13,4°	-15,5°	-17,2°	-19,2°

¹⁾ Die Darstellung von Campherchinon erfolgte nach der Vorschrift von *A. Tommasi*, Diss. Basel. Zur Reinigung krystallisierten wir das Chinon nach der Destillation mit Wasserdampf aus Benzin um. ²⁾ Siehe Fig. 1. ³⁾ Siehe Fig. 2.

Darstellung der Acetonverbindung

Wir stellten die Acetonverbindung des Glykols nach *H. Rupe* und *F. Müller*¹⁾ dar und erhielten nach mehrmaligem Fraktionieren im Vakuum ein farbloses Öl, das zwischen 113° und 114° unter 13 mm Druck destillierte. Die Werte für die spezifische Drehung blieben bei nochmaligem Fraktionieren konstant.

Polarisation²⁾.

0,9276 g in 10 cm³ alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
-1,15°	-1,27°	-1,39°	-1,62°	-1,85°	-2,05°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-12,4°	-13,7°	-15,0°	-17,5°	-20,0°	-22,1°

Die bei den Vakuumdestillationen des Iso-propylidenderivates erhaltenen weissen, krystallinen Rückstände kochten wir mehrmals mit Aceton und ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure und arbeiteten nach *H. Rupe* und *F. Müller* auf. Anstatt im Vakuum zu destillieren strichen wir aber den nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibenden, leicht schmierigen, weissen Krystallbrei auf Ton, krystallisierten aus Benzin (Sdp. 50–90°) um und sublimierten schliesslich das Produkt im Vakuum. Weisse, glänzende Nadelchen vom Smp. 230–231° (im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen).

3,584 mg Subst. gaben 9,229 mg CO₂ und 3,324 mg H₂O

C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,53 H 10,66%

Gef. „ 70,27 „ 10,38%

Polarisation³⁾.

0,6441 g in 10 cm³ absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
+0,89°	+1,02°	+1,14°	+1,41°	+1,70°	+1,98°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
+13,8°	+15,8°	+17,7°	+21,9°	+26,4°	+30,7°

Verseifung der Acetonverbindung.

9 g Acetonverbindung wurden während 2 Stunden am Rückflusskühler mit 50-proz. Essigsäure gekocht. Nach dem Abkühlen versetzen wir mit 2-n. Natronlauge im Überschuss, dabei fiel ein weisser, krystalliner Niederschlag aus. Wir saugten davon ab und trockneten auf Ton. Die Rohausbeute betrug 7 g. Zur Reinigung krystallisierten wir mehrmals aus Benzin (Sdp. 50–90°) um und erhielten schliesslich ein Produkt vom Smp. 253–255° (im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen). Für die spezifische Drehung erhielten wir konstante Werte.

3,417 mg Subst. gaben 8,785 mg CO₂ und 3,248 mg H₂O

C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,53 H 10,66%

Gef. „ 70,16 „ 10,64%

¹⁾ *H. Rupe* und *F. Müller*, loc. cit.

²⁾ Siehe Fig. 6.

³⁾ Siehe Fig. 9.

Polarisation¹⁾.

0,6748 g in 10 cm³ absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
+0,98°	-1,11°	-1,20°	-1,48°	-1,63°	-1,80°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-14,5°	-16,4°	-17,7°	-20,7°	-24,2°	-26,8°

Darstellung des p-Nitro-benzoylesters B.

Zu 2 g Glykol B (durch Spaltung der Acetonverbindung erhalten) gaben wir 2,2 g p-Nitro-benzoylchlorid und erhitzen das Gemisch während 4 Stunden auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluss. Das Reaktionsgemisch verflüssigte sich zunächst unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, um schliesslich zu einer harten Masse zu erstarren. Wir nahmen in Äther auf und schüttelten während 2 Stunden mit 0,5-n. Sodalösung. Die ätherische Lösung trockneten wir mit gegl. Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein krystalliner Rückstand zurück, den wir mehrmals aus Benzin (Sdp. 50–90°) umkrystallisierten. Dadurch erhielten wir schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Smp. 129–130°. Sie sind in Benzin, Alkohol und Benzol in der Kälte nicht besonders leicht löslich, in der Siedehitze dagegen ist die Löslichkeit sehr gross.

Die Substanz besitzt konstante Drehwerte.

7,724 mg Subst. gaben 0,314 cm³ N₂ (20,5°, 743 mm)

C₁₇H₂₁O₅N Ber. N 4,39 Gef. N 4,52%

Polarisation²⁾.

0,4613 g in 10 cm³ absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
-1,09°	-1,23°	-1,37°	-1,63°	-1,92°	-2,17°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-23,7°	-27,1°	-29,7°	-35,4°	-41,6°	-47,2°

Darstellung von p-Nitro-benzoylester A.

Wir nahmen die Darstellung dieser Esters in der gleichen Weise wie die des p-Nitro-benzoylesters B vor, nur gingen wir direkt vom Hydrierungsprodukt aus.

Nach häufigem Umkrystallisieren erhielten wir einen Körper, der ebenfalls bei 129–130° schmilzt und die gleichen konstanten Drehwerte aufweist.

6,533 mg Subst. gaben 0,258 cm³ N₂ (20°, 737 mm)

C₁₇H₂₁O₅N Ber. N 4,39 Gef. N 4,46%

¹⁾ Siehe Fig. 7.

²⁾ Siehe Fig. 8.

Polarisation¹⁾.0,4168 g in 10 cm³ absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{a}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
-0,99°	-1,12°	-1,24°	-1,47°	-1,74°	-1,96°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{a}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-23,7°	-26,9°	-29,7°	-35,3°	-41,7°	-47,0°

Verseifung des p-Nitro-benzoylesters A.

4,5 g p-Nitro-benzoyl ester A erhitzen wir mit 1,6 g festem Kaliumhydroxyd in 50 cm³ Methanol auf dem Wasserbad. Nach einer Stunde dampften wir die erhaltene Lösung unter schwach vermindertem Druck zur Trockne ein. Den Rückstand nahmen wir in verdünnter Natronlauge auf und extrahierten mit Äther. Den Ätherauszug trockneten wir mit gechl. Natriumsulfat und verdampften das Lösungsmittel; den Rückstand (2,2 g) krystallisierten wir mehrmals aus Benzin (Sdp. 60–90°) um und sublimierten am Schluss im Vakuum. Das erhaltene Glykol A besitzt den Smp. 253–255°. Es zeigt die gleichen konstanten Drehwerte wie das Glykol B.

3,613 mg Subst. gaben 9,350 mg CO₂ und 3,499 mg H₂OC₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,53 H 10,66%

Gef. „ 70,62 „ 10,84%

Polarisation²⁾.0,7098 g in 10 cm³ absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{a}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
-1,05°	-1,16°	-1,26°	-1,47°	-1,71°	-1,90°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{a}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-14,7°	-16,4°	-17,7°	-20,7°	-24,2°	-26,8°

Oxydation des Glykols A.

Durch Oxydation mit konz. Salpetersäure erhielt man d-Camphersäure. Ein Mischschmelzpunkt mit reiner d-Camphersäure ergab keine Schmelzpunktserniedrigung, für die Rotationsdispersion fanden wir die folgenden Werte:

Polarisation.

0,3895 g in 10 cm³ absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

1) Siehe Fig. 4.

2) Siehe Fig. 5.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{u}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
+1,45 ⁰	+1,68 ⁰	+1,85 ⁰	+2,18 ⁰	+2,58 ⁰	+2,88 ⁰
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{u}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
+37,2 ⁰	+43,1 ⁰	+47,5 ⁰	+56,0 ⁰	+66,2 ⁰	+74,0 ⁰

Darstellung des Di-p-nitro-benzoylesters.

Zu 10 g Glykol II gaben wir 22 g p-Nitro-benzoylchlorid. Wir erhitzen auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluss bis die Chlorwasserstoffentwicklung nach etwa 24 Stunden beendet war. Das Reaktionsgemisch wurde zu Beginn flüssig, erstarrte aber nach einiger Zeit zu einem harten Krystallbrei. Wir nahmen in Äther auf und schüttelten 4 Stunden mit verdünnter Sodalösung. Die ätherische Lösung dampfte man nach dem Trocknen mit gegl. Natriumsulfat ein, den Rückstand löste man in möglichst wenig siedendem Alkohol und liess im Kühlschrank auskrystallisieren. Die abgeschiedenen Krystalle krystallisierten wir mehrmals aus einer Mischung von Benzin (Sdp. 50—90°) und wenig Benzol um und erhielten den Di-p-Nitro-benzoylester als schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Smp. 191—192°. Sie sind in kaltem Alkohol und in kaltem Benzin schwer, in Benzol etwas besser löslich. Dagegen lösen sie sich leicht in heissem Alkohol und Benzin.

5,603 mg Subst. gaben 0,403 cm³ N₂ (20°, 732 mm)

C₂₄H₂₄O₈N₂ Ber. N 5,98 Gef. N 5,79%

Polarisation¹⁾.

0,3656 g in 10 cm³ Dioxanlösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{C}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{u}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
-0,63 ⁰	-0,71 ⁰	-0,77 ⁰	-0,90 ⁰	-1,04 ⁰	-1,17 ⁰
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{u}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
-17,2 ⁰	-19,4 ⁰	-21,1 ⁰	-24,6 ⁰	-28,5 ⁰	-32,1 ⁰

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten wir durch Verdünnen mit Wasser noch 13 g des Mono-p-nitro-benzoylesters gewinnen.

Darstellung des Campher-glykols nach *Manasse*.

Wir reduzierten Campherchinon nach den Angaben von *Manasse*²⁾ mit Zinkstaub in Eisessig zum Gemisch des α - und β -Oxycamphers und dieses mit Natrium und Alkohol zum Campher-glykol³⁾. Wir fanden ebenfalls, in Übereinstimmung mit *H. Rupe* und *F. Müller*⁴⁾, etwas höhere Werte für die spez. Drehung als *Manasse* angibt.

Isolierung einer reinen trans-Form aus dem Glykol *Manasse*.

5 g Glykol *Manasse* kochten wir mit 30 cm³ Aceton unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluss. Nach dem Neutrali-

¹⁾ Siehe Fig. 3.

²⁾ *Manasse*, B. **35**, 3811 (1902).

³⁾ *Manasse*, B. **35**, 3823 (1902).

⁴⁾ *H. Rupe*, *F. Müller*, loc. cit.

sieren mit Ammoniak destillierten wir das Aceton ab und nahmen den Rückstand in Äther auf. Die ätherische Lösung trocknete man mit gegl. Natriumsulfat, verdampfte das Lösungsmittel und strich den zurückbleibenden, etwas öligen Krystallbrei auf Ton. Den auf diese Weise erhaltenen weissen, krystallinen Körper behandelten wir nochmals in der gleichen Weise mit Aceton, arbeiteten das Reaktionsgemisch wie oben auf und gewannen so ein Glykol vom Schmelzpunkt 230—231°.

4,442 mg Subst. gaben 11,458 mg CO₂ und 4,240 mg H₂O

C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,53 H 10,66%

Gef. „ 70,39 „ 10,68%

Polarisation¹⁾.

0,9607 g in 10 cm³ absoluter alkoholischer Lösung. Dezimeterrohr. Temperatur: 20,0°.

$\alpha_{\text{Cl}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{D}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$\alpha_{\text{F}}^{20^\circ}$
+0,75°	+0,86°	+0,94°	+1,11°	+1,31°	+1,47°
$[\alpha]_{\text{C}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Ca}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Hg}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{Cu}}^{20^\circ}$	$[\alpha]_{\text{F}}^{20^\circ}$
+7,8°	+8,9°	+9,8°	+11,6°	+13,7°	+15,3°

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Labor. der Universität Basel ausgeführt.

Der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques-Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir für ihre Unterstützung bestens.

¹⁾ Siehe Fig. 10.

Curriculum vitae

Am 7. Februar 1920 wurde ich, Werner Thommen, als Sohn des Heinrich Thommen, Magaziner, und der Rosa Thommen, geb. Maier geboren. Ich besuchte in Basel die Primarschule und das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium. Im Frühjahr 1938 bestand ich die Maturitätsprüfung und immatrikulierte mich hierauf an der Universität Basel.

Meine Arbeiten im anorganischen Laboratorium führte ich zuerst unter der Leitung von Herrn Prof. Fichter aus. Nach einem viermonatigen Aufenthalt in Süd-Afrika im Herbst 1938 setzte ich meine Studien fort. Im Jahre 1940 starb meine Mutter. Im Winter 1942 bestand ich während eines Studienurlaubes vom Aktivdienst das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie bei Herrn Prof. Erlenmeyer. Ich begann hierauf meine Arbeiten in der organischen Abteilung und absolvierte im Sommersemester 1944 das Vorexamen in organischer Chemie bei Herrn Prof. Ruggli †. Im Herbst 1944 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Rupe als dessen Privatassistent meine Dissertation. Seit dem Wintersemester 1946/47 bin ich bei Herrn Prof. Reichstein als Unterrichtsassistent im organischen Praktikum angestellt.

Meine Teilexamina in Physik (1941), Hygiene-Bakteriologie (1945) und Physikalischer Chemie (1947) bestand ich bei den Herren Professoren Hagenbach, Tomsik und Kuhn.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: Bernoulli †, Doerr, Erlenmeyer, Fichter, Hagenbach, Kuhn, Miescher, Reichstein, Ruggli †, Rupe und Wehrli †.

